

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-250564

(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/96

H01M 4/88

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-059213

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 03.03.2000

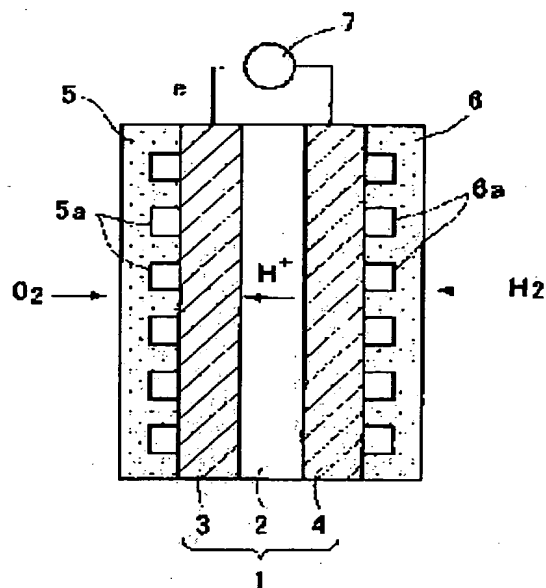
(72)Inventor : ITO EIKI  
KOBAYASHI TOSHIRO  
MORIGA TAKUYA  
SATO AKIO

## (54) CELL FOR SOLID POLYMER FUEL CELL AND MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for enhancing cell functions.

SOLUTION: A cell for a solid polymer fuel cell is composed by pinching through a separator a unit cell formed through arranging a reaction layer on both sides of an ion exchange polymer membrane. The reaction layer is composed of the carbon powders, where a rare metal is positioned on the surface of a carbon black. Along with this, the carbon powders have plural distributions for a pore diameter, in which the peak of distributions for the pore diameter is in a range of 9-40 nm, as well as a half-value width is controlled to be in a range of 30-50 nm.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-250564

(P2001-250564A)

(43) 公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/96  
4/88  
8/10

H 0 1 M 4/96  
4/88  
8/10

B 5 H 0 1 8  
C 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-59213(P2000-59213)

(22) 出願日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 伊藤 栄基

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 小林 敏郎

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

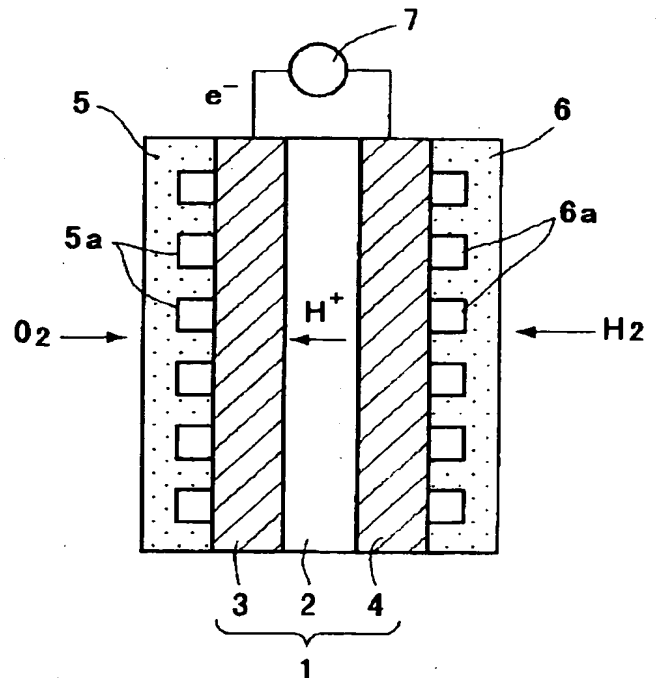
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子燃料電池用セル及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、電池性能を向上することを課題とする。

【解決手段】 イオン交換高分子膜の両面に反応層を夫々形成してなる単位電池をセパレータで挟持した構成の固体高分子燃料電池用セルにおいて、前記反応層はカーボンブラック表面に貴金属を担持させた炭素粉末からなるとともにその炭素粉末は複数の細孔径分布をもち、かつそのカーボンブラックの細孔径分布のピークは9~40 nmの範囲に位置し、半値幅は30~50 nmになるように制御された構成であることを特徴とする固体高分子燃料電池用セル。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換高分子膜の両面に反応層を夫々形成してなる単位電池をセパレータで挟持した構成の固体高分子燃料電池用セルにおいて、

前記反応層は炭素粉末表面に貴金属を担持させた炭素粉末からなるとともにその炭素粉末は複数の細孔径分布をもち、かつそのカーボンブラックの細孔径分布のピークは9~40nmの範囲に位置し、半値幅は30~50nmになるように制御された構成であることを特徴とする固体高分子燃料電池用セル。

【請求項2】 前記カーボンブラックの空隙率は90%以上であることを特徴とする請求項1記載の固体高分子燃料電池セル。

【請求項3】 前記反応層の厚みは1~40μmであることを特徴とする請求項1記載の固体高分子燃料電池セル。

【請求項4】 イオン交換高分子膜の両面に反応層を夫々形成してなる単位電池をセパレータで挟持した構成の固体高分子燃料電池用セルを製造する方法において、炭素粉末表面に貴金属を担持した複数の細孔径分布を持つ炭素粉末を水及び有機溶媒で分散し、分散液を形成する工程と、この分散液にイオン交換高分子溶液を炭素粉末重量比で1:10~10:1となるように混合して混合液を形成する工程と、この混合液を充分攪拌した後、離型性を有するシートの両面に塗布し、乾燥する工程と、前記シートを、混合液の塗布面がイオン交換高分子膜側に位置させた状態で積層し、ホットプレスして単位電池を形成する工程と、前記シートを取り除いた後、前記単位電池の両側にセパレータを形成する工程とを具備することを特徴とする固体高分子燃料電池用セルの製造方法。

【請求項5】 前記炭素粉末は、1次ピークが0.1~1μm、2次ピークが1~30μmに夫々位置する粒径分布を有し、且つ大小の粒径粉の体積比が0.5~5μmであることを特徴とする請求項4記載の固体高分子燃料電池用セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はイオン交換膜を有した固体高分子燃料電池用セル（PEFC：Polymer Electrolyte Fuel Cell用セル）及びその製造方法に関し、特に自動車等の車両に搭載して使用されるPEFC用セル及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、固体高分子燃料電池用セルとして、図1に示す構成のものが知られている。図中の付番1は単位電池であり、イオン交換高分子膜（固体高分子電解質膜）2の両面に反応層（酸素極）3、反応層（水素極）4を夫々形成して構成されている。ここで、前記

酸素極3、水素極4は、カーボンブラックを用いて形成されている。前記単位電池1は、両面を該単位電池1側に酸素供給溝5aを形成したセパレータ5、及び水素供給溝6aを形成したセパレータ6で挟持されている。こうしたセルは、通常複数個積層されてスタックとした状態で使用される。

【0003】こうした構成のPEFC用セルにおいて、酸素供給溝5aに酸素を、水素供給溝6aに水素を夫々供給すると、酸素、水素は夫々酸素極3、水素極4側へ供給され、酸素極3、水素極4とイオン交換高分子膜1との界面で次のような反応が起こる。

## 【0004】

酸素極3界面での反応： $O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$

水素極4界面での反応： $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

ここで、 $4H^+$ はイオン交換高分子膜2を通して水素極4から酸素極3へ流れるが、 $4e^-$ は負荷7を通して水素極4から酸素極3へ流れ、電気エネルギーが得られる。

【0005】次に、図1のPEFC用セルの製造方法について説明する。

【0006】まず、表面に白金及び白金合金を担持させたカーボンブラックを、溶媒に分散させ、分散液とする。次に、この分散液に高分子溶液を加えて混合物を得る。つづいて、この混合物をテフロン（登録商標）シートに塗布し、乾燥する。ひきつづき、イオン交換高分子膜の両面に、前記テフロンシートを、混合物の塗布面がイオン交換高分子膜側に位置させた状態で積層し、ホットプレスする。この後、テフロンシートを取り除く。これにより、イオン交換高分子膜の両面に、白金及び白金合金を担持させた炭素粉末からなる反応層3、4が形成された単位電池1が得られる。更に、前記単位電池1の両側にセパレータ5、5を形成してPEFC用セルを製造する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来のPEFC用セルにおいては、反応層は白金を担持させた炭素粉末により形成されているが、この炭素粉末としては通常ある一つの粒径分布をもった炭素粉末を用いている。しかし、この場合、現在の電池の反応に必要な、ガス、電解質、触媒からなる3相反応点数ガスを拡散するための細孔径分布の制御及び最適化が困難であり、電池性能向上の妨げとなっているという問題を有していた。

【0008】本発明は上記の課題を解決するためになされたもので、3相反応点数ガスを拡散するための細孔径分布の制御及び最適化を容易にして、電池性能を向上しえる固体高分子燃料電池用セル及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本願第1の発明は、固体高分子電解質膜の両面に反応層を夫々形成してなる単位

電池をセパレータで挟持した構成の固体高分子燃料電池用セルにおいて、前記反応層は炭素粉末表面に貴金属を担持させた炭素粉末からなるとともにその炭素粉末は複数の細孔径分布をもち、かつその炭素粉末の細孔径分布のピークは9~40nmの範囲に位置し、半値幅は30~50nmになるように制御された構成であることを特徴とする固体高分子燃料電池用セルである。

【0010】本願第2の発明は、イオン交換高分子膜の両面に反応層を夫々形成してなる単位電池をセパレータで挟持した構成の固体高分子燃料電池用セルを製造する方法において、炭素粉末表面に貴金属を担持した複数の細孔径分布を持つ炭素粉末を水及び有機溶媒で分散し、分散液を形成する工程と、この分散液にイオン交換高分子溶液を炭素粉末重量比で1:10~10:1となるように混合して混合液を形成する工程と、この混合液を充分攪拌した後、離型性を有するシートの両面に塗布し、乾燥する工程と、前記シートを、混合液の塗布面がイオン交換高分子膜側に位置させた状態で積層し、ホットプレスして単位電池を形成する工程と、前記シートを取り除いた後、前記単位電池の両側にセパレータを形成する工程とを具備することを特徴とする固体高分子燃料電池用セルの製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳しく説明する。

【0012】本発明者らは、上記PEFC用セルに使用される反応層について研究を重ねたところ、電池性能を高めるためには、反応過電圧、拡散過電圧の両者を小さくすることが反応層に求められることを究明するに至った。ここで、反応過電圧とは燃料極及び空気極の反応層での反応速度の律速により発生する過電圧であり、拡散過電圧とは燃料極及び空気極の反応層での気体の拡散過程が律速となり発生する過電圧を意味する。

【0013】そこで、炭素粉末表面に白金等の貴金属を担持させた炭素粉末からなるとともにその炭素粉末が複数の細孔径分布をもつ反応層（電極）を用いるとともに、反応層の細孔径分布のピークが9~40nmの範囲に位置し、半値幅が30~50nmとなるようにした。具体的には、これを実現するために、例えば比表面積300~2000m<sup>2</sup>/g、粒度分布で1次ピークが0.1~1(μm)、2次ピークが1~30(μm)、かつ大小の粒径粉の体積比が0.5~5となるように配合した炭素粉末に白金等の触媒を担持した触媒担持炭素粉を用いて反応層を製作する。

【0014】図2の細孔体積と粒子直径との特性図を例にとれば、P1は細孔径分布のピークを示し、Wは半値幅を示す。なお、細孔径分布のピークは100~300オングストローム(10~30nm)の範囲に位置することが好ましい。ここで、細孔径分布のピークが9nm未満の場合は、発電に必要なガスが通りにくく、拡散過

電圧が大きくなる。また、細孔径分布のピークが40nmを超えると、反応できる反応点が増え、反応過電圧が大きくなる。

【0015】本発明において、前記炭素粉末としては、上記したように1次ピークが0.1~1μm（好ましくは0.2~0.6μm）、2次ピークが1~30μm（好ましくは5~12μm）に夫々位置する粒径分布を有し、且つ大小の粒径粉の体積比が0.5~5μm（好ましくは5~15μm）であることが好ましい。この様に二つの粒径分布の炭素粉末を混合することにより、細孔分布のピークを10~30nmの範囲にすることができる。なお、ここで言う細孔分布とは、反応層を構成している炭素粉末間の細孔径の分布であり、粒径分布とは炭素粉末を球と仮定したときの粒径の分布を意味している。

【0016】本発明において、炭素粉末の空隙率は少なくとも80%以上であることが好ましい。ここで、空隙率が80%未満の場合、反応層の隙間が少ないためガスが流しにくく、拡散過電圧が大きくなる。

【0017】本発明において、前記反応層の厚みは1~40μm、特に5~15μmが好ましい。ここで、反応層の厚みが1μm未満では反応層の強度が不足し、厚みが40μmを超えると重量が大きくなる。

【0018】本発明において、前記分散液又は混合液を形成するときは、例えば超音波で十分混合することが好ましい。この超音波における振動数や振幅は液の種類や量により異なるが、分散液10~100ccに対して大体振動数10~35kHz、振幅50~500Wとすることが好ましい。

【0019】ここで、振動数及び出力が上記の値(10kHz又は50W)より小さいと分散液を十分に攪拌することができず、分散液の不均一の原因となる。また、上記の値(35kHz又は500W)より大きいと分散液中の炭素粉末の二次粒子を破壊してしまい、粒径分布を変化させてしまうためである。

【0020】本発明において、離型性を有するシートとしては例えばテフロンシートのように離型性に優れるものが好ましいが、これに限定されない。また、前記シートとイオン交換高分子膜とをプレスするときは、圧力20~150kg/m<sup>2</sup>、温度100~170℃、時間10秒~10分の条件下で行うことが好ましい。

【0021】ここで、圧力が20kg/cm<sup>2</sup>未満であると、反応層とイオン交換高分子との接着力及び接着性が低く反応層が剥がれたり、充分な発電性能が得られない。また、圧力が150kg/cm<sup>2</sup>を超えると、反応層中の細孔が塞がってしまい反応ガスが拡散しにくくなり、拡散過電圧が大きくなる。

【0022】また、温度が100℃未満であると、反応層とイオン交換高分子との接着力及び接着性が低く反応層が剥がれたり、充分な発電性能が得られない。一方、

温度が170℃を超えると、イオン交換高分子のイオン交換性が失われたり、高分子そのものが劣化してしまう。

【0023】更に、時間が10秒未満であると、反応層とイオン交換高分子との接着力及び接着性が低く反応層が剥がれたり、十分な発電性能が得られない。一方、時間が10分を超えると、過剰な熱がイオン交換膜に加わりイオン交換高分子のイオン交換性が失われたり、高分子そのものが劣化してしまう。

【0024】本発明において、シートに混合液を塗布した後は、20～100℃で5時間～1分乾燥することが好ましい。ここで、乾燥する温度が低い場合は時間を長くし、乾燥する温度が高い場合は短時間の乾燥を行う。

【0025】

【実施例】以下、本発明の一実施例について図3及び図4を参照して説明する。なお、下記実施例で述べる各構成部材の材料や数値は一例を示すもので、本発明の権利範囲を特定するものではない。

【0026】(1) まず、炭素粉末表面に白金(貴金属)を担持した炭素粉末を、水で分散した後、エタノール(有機溶媒)で分散し、分散液とした。ここで、炭素粉末としては、1次ピークが0.4μm、2次ピークが8.0μmに位置する粒径分布を有し、且つ大小の粒径粉の体積比が1.0のものを使用した。また、水とエタノールの比率は、1:10～10:1とする。また、分散液を形成する際は超音波を用いた。超音波の条件は、水との分散時は周波数38kHz、出力110Wで8分とし、エタノールとの分散時は周波数38kHz、出力110Wで10分とした。

【0027】(2) 次に、この分散液にイオン交換高分子溶液を炭素粉末重量比1:10～10:1となるように混合した後、これを超音波で約8～10分攪拌した。つづいて、十分攪拌した混合液をブランクのテフロンシート12に塗布し、40℃で180分間乾燥して反応層11を形成したテフロンシート12を形成した(図3(A)参照)。ここで、テフロンシート12上の反応層11の状態は、図4(A)の顕微鏡写真の模式図に示すように、炭素粉末粒子21により反応層11内に微細な均一孔が形成され、高空隙率のスラリ2次粒子が崩れにくい状態になっている。これに対し、従来のセルの反応層では、図4(B)の矢印Xで示すように、カーボン1次粒子が部分凝集し、高分子で目詰まりが発生する。その結果、本発明及び従来の反応層間には密度差が生じる。

【0028】(3) 次に、図3(B)に示すように、イオン交換高分子膜13に前記テフロンシート12を反応層11面を高分子膜側にしてホットプレスした。こ

で、プレス条件は、例えば70kg/m<sup>2</sup>、145℃、5分とした。つづいて、前記テフロンシートを取り除き、イオン交換分子膜13の両面に反応層11、11を形成した単位電池14を作製した(図3(C)参照)。ひきつづき、単位電池14の両面を、内側に酸素供給溝15aを有したセパレータ15、水素供給溝16aを有したセパレータ16で挟み、固体高分子電解質膜用セル17を製造した(図3(D)参照)。

【0029】このようにして得られた固体高分子用燃料電池用セルは、イオン交換高分子膜13の両面に反応層11を夫々形成してなる単位電池14をセパレータ15、16で挟持して構成され、前記反応層11は炭素粉末表面に貴金属を担持させた炭素粉末からなるとともにその炭素粉末は2つの細孔径分布をもち、かつその炭素粉末の細孔径分布のピークは9～40nmの範囲に位置し、半値幅は30～50nmになるように制御された構成となっている。しかるに、本発明では、炭素粉末として、1次ピークが0.4μm、2次ピークが8.0μmに位置する粒径分布を有し、且つ大小の粒径粉の体積比が1.0のものを使用することにより、従来と比べ、反応層11を構成する炭素粉末の3相界面が増加しながらもガスの拡散がよくなり、高電流密度(>0.1nm/cm<sup>2</sup>)の範囲においても、高い発電電圧性能が得られる。

【0030】

【発明の効果】以上詳記したように本発明によれば、複数の細孔径分布をもつ炭素粉末からなる反応層を用いるとともに、炭素粉末を構成する炭素粉末の細孔径分布のピーク、半値幅を所定の値に制御した構成にすることにより、3相反応点ガスを拡散するための細孔径分布の制御及び最適化を容易にして、電池性能を向上しえる固体高分子燃料電池用セル及びその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の固体高分子用燃料電池用セルの断面図。

【図2】細孔径と粒子量との関係を示す特性図。

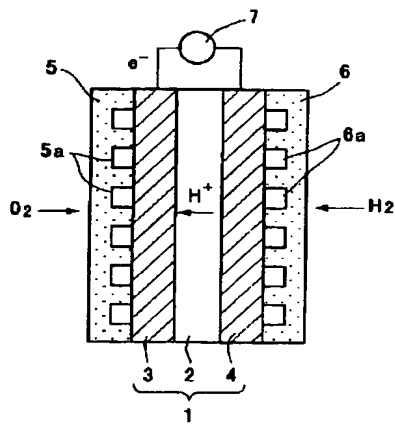
【図3】本発明に係る固体高分子燃料電池用セルの製造方法を工程順に示す断面図。

【図4】図3及び従来の固体高分子燃料電池用セルを構成する反応層の要部の断面図。

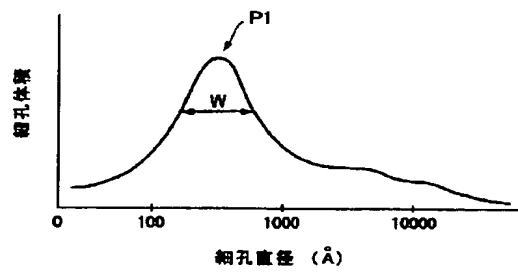
【符号の説明】

11…反応層、  
12…テフロンシート、  
13…イオン交換高分子膜、  
14…単位電池、  
15、16…セパレータ、  
17…固体高分子電解質膜用セル。

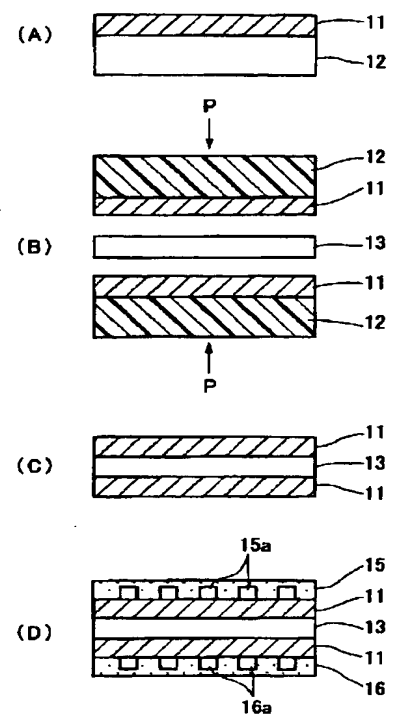
【図1】



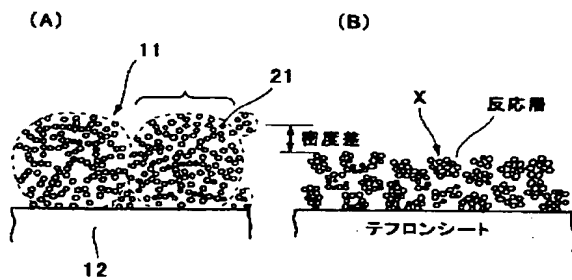
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 森賀 卓也  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島研究所内  
 (72) 発明者 佐藤 昭男  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB00 BB01 BB03  
 BB06 BB08 BB12 EE03 EE08  
 HH02 HH03 HH04 HH05  
 5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB03  
 BB04 CC03 HH02 HH03 HH04  
 HH05